

MIKROHULLÁMÚ ENERGIAKÖZLÉSEL KOMBINÁLT FENTON-ELJÁRÁS HATÉKONYSÁG-VIZSGÁLATA A SZENNYVÍZTISZTÍTÁSBAN

Jákói Zoltán – Hodúr Cecilia – Szalay Dóra – Vágvölgyi Andrea –
Beszédes Sándor

Absztrakt: Kutatásunk során a mikrohullámmal intenzifikált Fenton-reakció alkalmazhatóságát vizsgáltuk húsipari szennyvíz kezelése esetén. A kísérletek során figyeltük a Fenton-reakcióhoz szükséges reagens (Fe^{2+} és H_2O_2) adagolási dózisának és a közölt mikrohullámú energiának a kémiai oxigénigény (KOI) csökkentésére (és így a szervesanyag-tartalom csökkentésére) gyakorolt hatását. A kutatási eredményeink igazolták, hogy a szervesanyag-eltávolítási hatékonyság az alkalmazott $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ aránytól és az összes közölt MW energiától is függ. Magasabb dózisu Fenton-reagens nagyobb mértékű KOI-csökkenést eredményezett, a mikrohullámú energiaközlés pedig képes az oxidációs reakció hatékonyságát növelni – magas közölt MW energia esetén adott KOI-érték csökkenéshez jóval kevesebb reagens is elegendő volt. A kísérletek során azt is igazoltuk, hogy a dielektromos veszteségi szögtangens mérésével a szervesanyag-eltávolítás pontosan és könnyen nyomon követhető.

Abstract: Our experimental work focused on the applicability of microwave-assisted Fenton-reaction for wastewater treatment. We investigated the effects of Fenton's reagent dosage and irradiated MW energy on the removal efficiency of chemical oxygen demand (COD). The results verified that organic matter removal efficiency is influenced by the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ratio and the microwave energy as well. Higher reagent dosage caused higher COD-removal, and it was proved that the microwave irradiation can enhance the efficiency of the oxidation process; the higher the MW energy was, the less reagent concentration was needed for reaching a given organic compound removal effectiveness. The experimental results also showed that measuring the dielectric loss tangent can be used to monitor the change in organic matter removal, i.e. the change in chemical oxygen demand.

Kulcsszavak: szennyvíz, Fenton-reakció, mikrohullám, dielektromos paraméterek

Keywords: wastewater, Fenton-reaction, microwave, dielectric parameters

1. Bevezetés

Az élelmiszeripari gyakorlatban jelentős mennyiségben, a húsfeldolgozás, tisztítási és működtetési folyamatok során keletkező húsipari szennyvizek számottevő szerves- és szervesanyag-tartalommal rendelkeznek. A feldolgozástechnológiától és az alapanyagoktól függően a keletkező húsipari szennyvíz mennyiségi és minőségi jellemzői – különösen tekintettel a környezetre is veszélyes toxikus anyagokra és szennyezőkre – nagyban változhatnak, pontos előrejelzésük gyakran nem is lehetséges. Emiatt a csatornarendszerbe, esetleg környezetbe való kihelyezésük előtt a szennyvizet ártalmatlanítani szükséges megfelelő szennyvízkezelési eljárások alkalmazásával.

Számos korábbi tudományos kutatás igazolta, hogy bizonyos, oxidációs-redukciós reakciókon alapuló vegyi folyamatokkal a szennyvizek és iszapok szerves szennyezőanyag-tartalma eredményesen lecsökkenthető. Ezek közül a napjainkban egyre nagyobb figyelmet kapó Fenton- és Fenton-típusú reakciók tekinthetők az egyik legeredményesebb és leghatékonyabb alternatívának, köszönhetően az

alacsony anyag- és működtetési költségeknek, valamint az ipari szinten is egyszerű kivitelezhetőségük miatt.

A Fenton-reakciók során használt reagens H_2O_2 és egy disszociációra képes $Fe(II)$ ion tartalmú vegyület adott arányú oldata, amely felhasználható szerves komponensek és egyéb szennyezőanyagok oxidálására. A Fenton és foto-Fenton-reakciók egyik legfőbb előnye, hogy kémiai-fizikai tulajdonságaikból adódóan felhasználhatók csökkentett energetikai igény mellett a víz- és szennyvízkezelésben, szobahőmérsékleten és atmoszferikus nyomás mellett is. A lejátszódó reakció általános sémáját a következő egyenlet írja le (Turney, 1995):



A Fenton-típusú reakciók másik előnye, hogy - például az ózonalapú előkezelésekkel szemben - a reakció során képződő szabad hidroxil-gyökök képesek a hidrofil és hidrofób szerves szennyezők degradálására is (Jung et al., 2016). A Fenton-reakció alkalmazásakor sok anyag és/vagy berendezés esetében a hosszú tartózkodási idő nem előnyös. A reakcióidő lecsökkentése tehát az ipari gyakorlatban is gyakran megoldandó feladat

Számos korábbi kutatás foglalkozott a mikrohullámú energiaközlés, mint intenzifikáló eljárás alkalmazásaival. A mikrohullámú (MW) sugárzás bizonyítottan felhasználható különböző környezettechnológiai és tisztítási folyamatokban, mint például extrakciós műveleteknél (Prevot et al., 2001), radioaktív hulladékok remediációjában (Wicks & Schulz, 1999) és kémiai katalízisekben (Zhang et al., 2005), illetve biológiai hasznosíthatóság fokozásában (Ahn, 2009 és Yang et al., 2013).

A szennyvízkezelésben a mikrohullám, mint önálló kezelési eljárás is hatékonyan alkalmazható (Lin et al., 2009), ugyanakkor a legfrissebb tudományos eredmények alapján a mikrohullámú energiaközlés kombinálása más folyamatokkal vagy anyagokkal (pl. oxidálószerekkel, híg savval/lúggal, fotokatalitikus folyamatokkal) tűnik a leghatékonyabb megoldások egyikének. A mikrohullámú hőkéltés speciális tulajdonságai miatt alkalmas a katalitikus degradációs határfok növelésére (Jones et al., 2002). Az önállóan alkalmazott Fenton-reakcióhoz képest a mikrohullámú kombinációban használt folyamat jobb tisztítási határfokot eredményezett metilénkék színezőanyag eltávolításakor (Liu et al., 2013). Továbbá a gyógyszergyári szennyvizek szervesanyagterhelésének csökkentésére is hatékonynak bizonyult (Yang et al., 2009).

A mikrohullámú sugárzásnak az anyaggal való kölcsönhatásának jellemzésére szolgál a dielektromos állandó, illetve a dielektromos veszteségi tényező. A veszteségi tényező és a dielektromos állandó hányadosa adja az úgynevezett veszteségi szög tangensét ($\tan\delta$) (Clark et al., 2000). Egy adott frekvencián a dielektromos paraméterek értéke függ az anyag hőmérsékletétől és fizikokémiai struktúrájától, ezáltal alkalmasak egyes fizikai és kémiai változások detektálására is (Kovács et al., 2018).

Jelenlegi kutatásunk a húsipari szennyvizekben jelenlévő szervesanyag-tartalom csökkentésének mikrohullámmal kombinált Fenton-típusú reakcióval történő lehetőségét célozta, illetve a szerves anyagok eltávolításának nyomon követhetőségét a dielektromos jellemzők mérésével.

2. Anyag és módszer

A kísérleteinkhez helyi üzemből származó húsipari szennyvizet használtunk fel. A szennyvíz főbb jellemzőit - kémiai oxigénigény (KOI), össz. szilárd anyag tartalom (TS) és biológiai oxigénigény (BOI₅) és pH. – az 1. táblázat foglalja össze. A kémiai oxigénigény spektrofotometriás-, az ötnapos biológiai oxigénigényt respirometriás módszerrel mértük.

1. táblázat: A felhasznált szennyvíz főbb jellemzői

Jellemző	Érték	Mértékegység
KOI	1570 ± 36	mgO ₂ /L
TS	2,3 ± 0,1	w%
BOI ₅	407 ± 53	mgO ₂ /L
pH	6,8 ± 0,2	-

A mikrohullámú kezeléseket egy 2,45 GHz frekvenciájú magnetronnal ellátott Labotron 500 típusú berendezésben végeztük két teljesítménylepcsőben (500 W és 250 W). A Fenton-típusú oxidációs folyamathoz 30%-os H₂O₂ (VWR, Magyarország) és 88%-os FeSO₄ (VWR, Magyarország) különböző arányú keverékét használtuk fel. Az oxidációs kísérleteknél a minták pH-ját előzetesen 3,0 értékre állítottuk. A közölt összes mikrohullámú energiát a kezelési idő [s] és a mikrohullámú teljesítmény [W] szorzatával egységtérfogatra adtuk meg, a kísérleti beállításokat a 2. táblázat foglalja össze:

2. táblázat: A közölt összes MW energia a teljesítmény és az idő függvényében

MW teljesítmény [W/mL]	MW energia [J/mL]			
	300	450	600	750
2.5	120 s	180 s	240 s	300 s
5	60 s	90 s	120 s	150 s

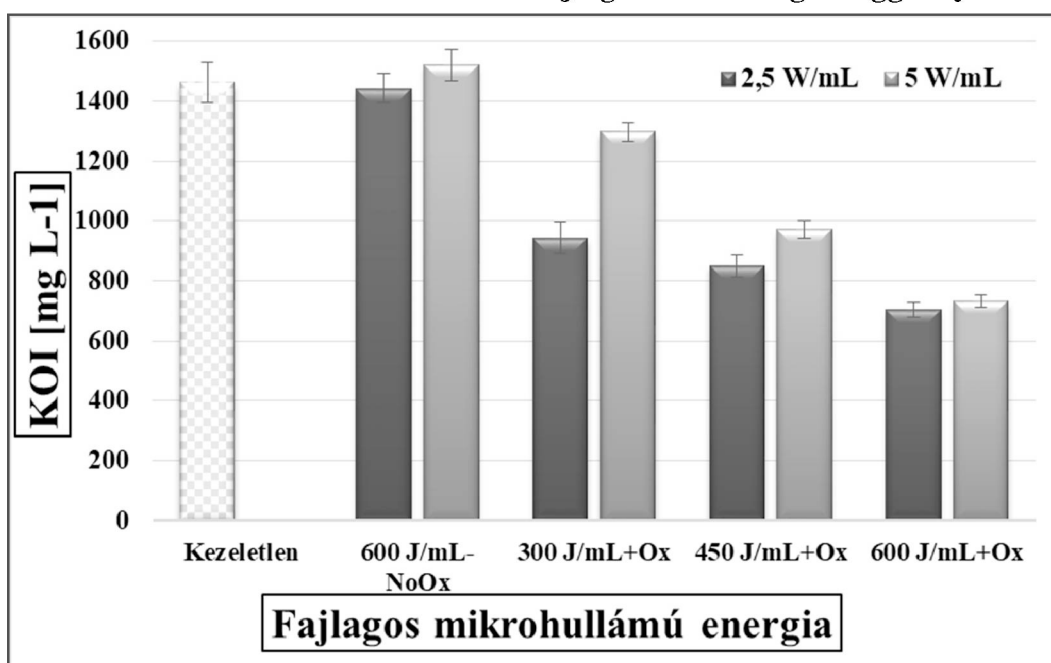
3. Eredmények és értékelésük

A kísérletek során meg kívántuk határozni, hogy a mikrohullámú energiaközlés milyen hatással bír a Fenton-reakció hatékonyságára a szennyvízminták kezelése során. Megállapítható, hogy a mikrohullámú kezelés önmagában nem okozott

számottevő csökkenést a kémiai oxigénigény mértékében (i.e. nem csökkentette szignifikánsan a minták szervesanyag-tartalmát), azonban a Fenton-típusú oxidációs reakció hatékonyságát megnövelte a KOI-csökkenést tekintve.

Rögzített $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ dózis (rendre 150/120 mg/mg) esetében az MW energia növelése rendre magasabb KOI-érték csökkenést eredményezett. A kombinált folyamatban a mikrohullámú teljesítmény szervesanyag-tartalom csökkenésre gyakorolt hatása a besugárzott MW energiától függött; azonos közölt energiamennyiségnél a nagyobb (5 W/mL) fajlagos teljesítmény magasabb KOI értéket eredményezett, így a kisebb, 2,5 W/mL fajlagos teljesítmény alkalmazása bizonyult az előnyösebbnek (1. ábra).

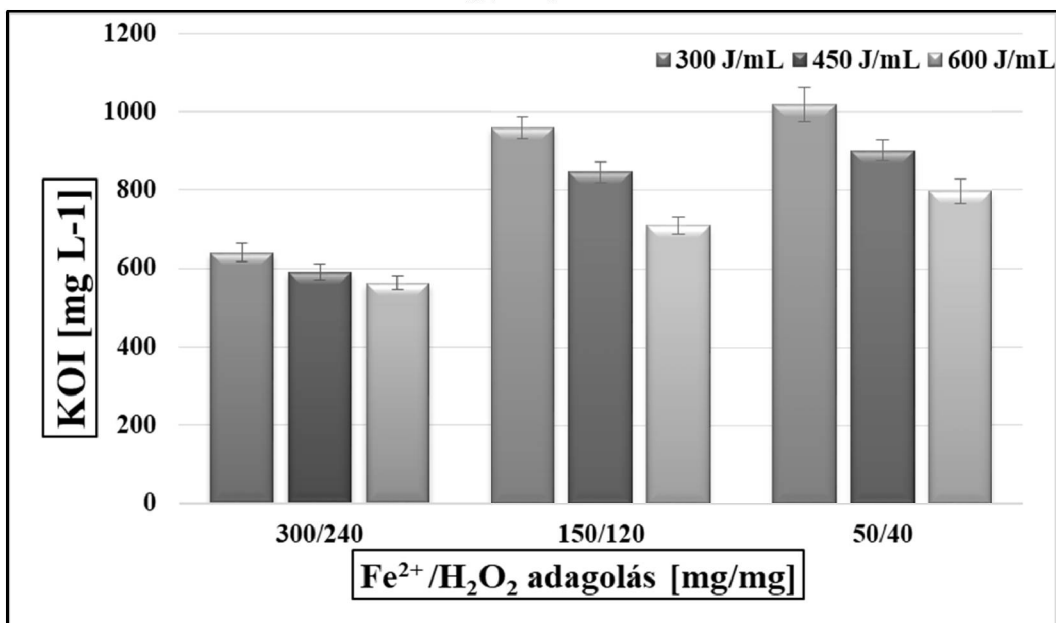
1. ábra: A KOI értékek változása a fajlagos MW energia függvényében



Adott mértékű (300 J/mL, 450 J/mL, 600 J/mL) besugárzott mikrohullámú energia esetében a szervesanyag-tartalom csökkenés mértéke észrevehetően függött az adagolt $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ aránytól.

Magas koncentrációban (300/240 mg/mg) alkalmazott $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ reagens esetén a közölt MW energiától függetlenül kisebb volt a mért kémiai oxigénigény a folyamat végén, mint a kisebb koncentrációk esetén, vagyis az oxidációs folyamat hatékonyságának szempontjából a magasabb koncentrációk alkalmazása bizonyult az előnyösebbnek. Ugyanakkor a közölt MW energia megnövelésével megközelítőleg azonos KOI érték érhető el úgy is, ha az adagolt $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ koncentrációt lecsökkentjük, vagyis a mikrohullámú kezeléssel a folyamathoz szükséges reagenták mennyisége számottevően redukálható (2. ábra).

2. ábra: A KOI értékek változása az alkalmazott $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ arány függvényében



Korábbi kutatásaink során igazoltuk, hogy szennyvíziszapok mikrohullámmal történő kezelése során a lebontási hatékonyság a dielektromos paraméterek mérésével nyomon követhetővé válik (Lemmer et al., 2017). A különböző anyagok dielektromos viselkedésére hatással van a frekvencia, a hőmérséklet és az alapanyagmátrix fizikokémiai tulajdonságai (Jha et al., 2011).

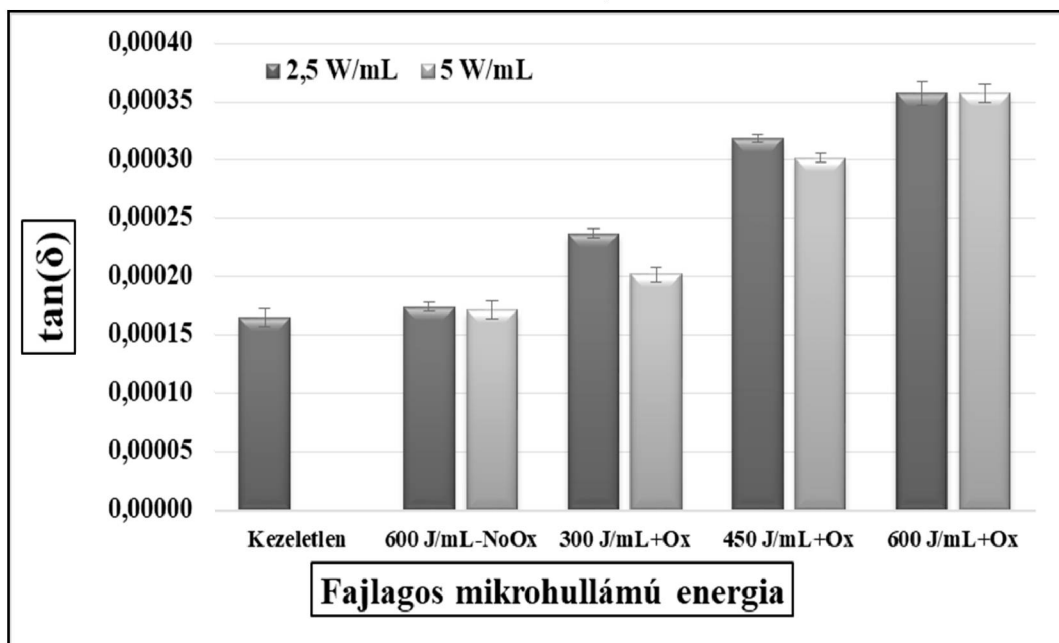
Amikor valamilyen kémiai és/vagy termikus kezelés során a szennyvíz oldhatatlan formájú szerves anyagai vízoldható formába kerülnek, akkor a dielektromos jellemzők megváltozását várjuk. Ennek igazolására, illetve hogy a dielektromos jellemzők és a szervesanyag-tartalom csökkenés között korreláció van, a mikrohullámmal kombinált Fenton-típusú reakció után ellenőriztük a minták dielektromos veszteségi szög tangensét ($\tan\delta$).

A dielektromos paraméterek mérésekor a 200-2400 MHz frekvenciaintervallum került végigpásztázásra. Nyugvó közegű és 25°C-on rögzített mintahőmérsékletű mérés esetén a nagyobb különbség a különböző minták dielektromos paramétereit között az alacsonyabb frekvenciatarományban adódott.

A dielektromos tulajdonságok (dielektromos állandó, veszteségi tényező, veszteségi szögtangens, reflexiók együttható, stb.) közül a veszteségi szög tangense bizonyult a legmegfelelőbbnek a kezelt szennyvíz szervesanyag-koncentráció változásának a meghatározására. Ezen megfigyeléseink alapján a veszteségi szögtangens ($\tan\delta$) értékeit 200 MHz-en mértük a kezelések után.

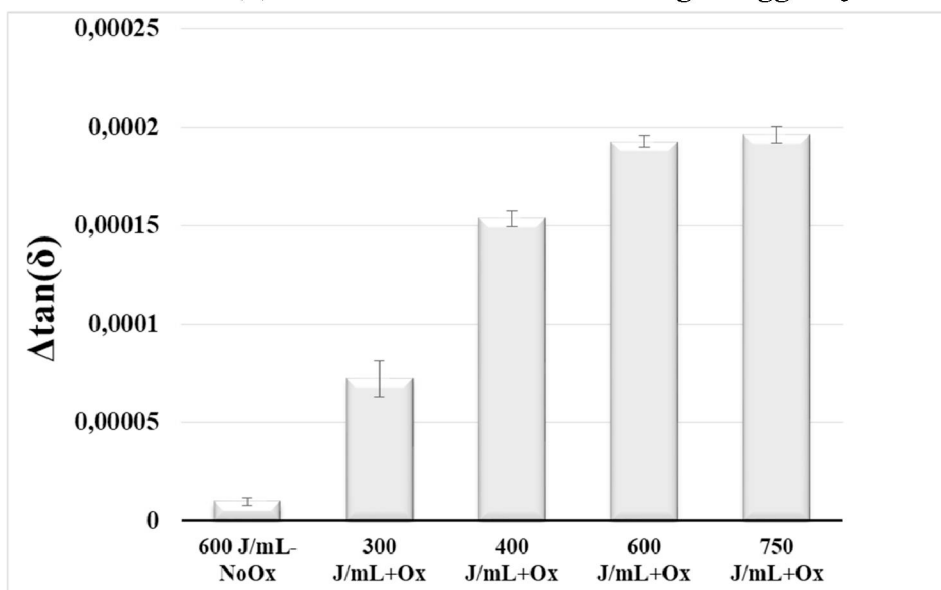
A dielektromos mérések igazolták, hogy a $\tan\delta$ értéke alkalmas a mikrohullámú-oxidációs reakció által előidézett szervesanyag-tartalom csökkenés nyomon követésére. A KOI értékek csökkenésével a $\tan\delta$ arányosan megnőtt, és a különböző kísérleti beállítások (közölt MW energia, reagens dózis stb.) során kapott KOI értékek változásával hasonló tendenciát mutat (3. ábra).

3. ábra: A $\tan(\delta)$ értéke a fajlagos MW energia függvényében, rögzített $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ arány esetén

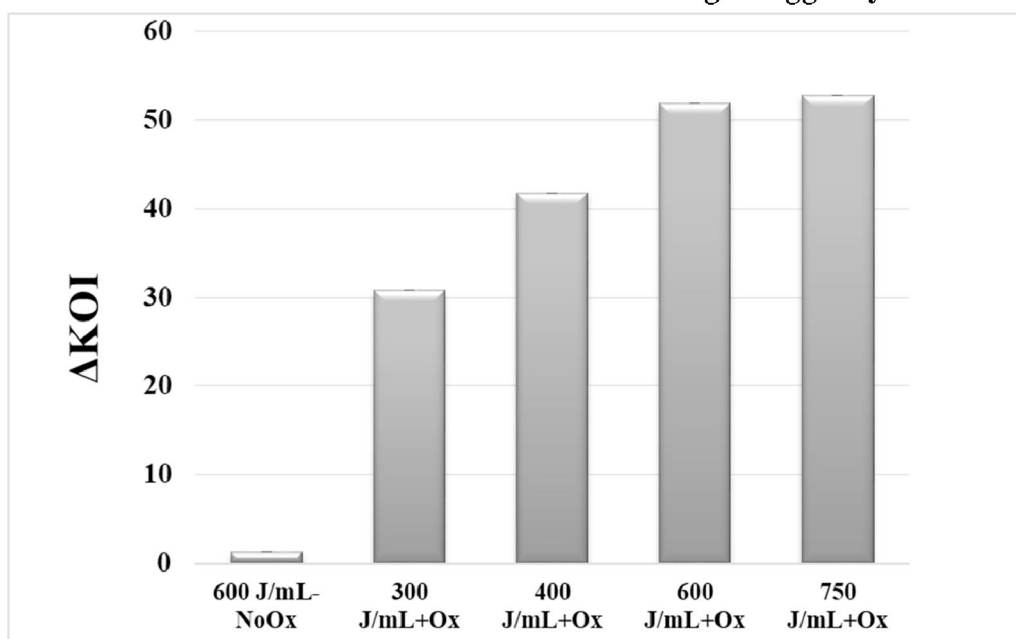


A 4. ábra szemlélteti a dielektromos veszteségi szögtangens ($\Delta \tan \delta$), az 5. ábra pedig az oxidációs folyamat alatt bekövetkező kémiai oxigénigény értékeinek változását (ΔKOI). A két ábrán látható, hogy a két vizsgált paraméternél a változási tendencia hasonló, így a kettő között (i.e. a dielektromos veszteségi szögtangens és a szervesanyag-tartalom csökkenés) feltételezett korreláció bizonyítható.

4. ábra: A $\tan(\delta)$ változása a közölt MW energia függvényében



5. ábra: A KOI változása a közölt MW energia függvényében



4. Következtetések, összegzés, záró megjegyzések, záró gondolatok

A kísérleti eredmények alapján igazolható, hogy a szennyvízkezelés során, annak szervesanyag-tartalmát csökkenteni igyekvő eljárások közül a Fenton-típusú reakció egy új és ígéretes alternatívának mutatkozik. A Fenton reakció során mikrohullámú energiaközlést alkalmazva, a kapcsolt eljárás szervesanyag eltávolítási hatékonysága tovább növekedett, lecsökkent műveleti időszükséglet mellett.

Magas közölt mikrohullámú energia esetében az alkalmazott $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ dózis lényegesen csökkenthető ugyanolyan mértékű KOI-csökkenés elérése mellett; a

mikrohullámú fajlagos teljesítmények közül pedig adott energiaszinten a kisebb (2,5 W/mL) bizonyult az előnyösebbnek. A dielektromos paraméterek mérésével igazolni tudtuk, hogy a vizsgált húsipari szennyvíz esetében, a mikrohullámmal kombinált Fenton reakció során a szervesanyag-tartalom változás, a 300-600 J/mL fajlagos kezelési energiaintenzitás tartományban, a veszteségi szögtangens mérésével pontosan és egyszerűen nyomon követhető volt.

Köszönetnyilvánítás

A kutatócsoport köszönetet mond az EFOP-3.6.2-16-2017-00010 azonosító számú „Fenntartható nyersanyag-gazdálkodás tematikus hálózat fejlesztése – RING 2017 által nyújtott anyagi támogatásért.

Irodalomjegyzék

- Turney, T. A.: 1995. *Oxidation Mechanisms*. Butterworths and Co, London, p. 196.
- Jung C. – Deng Y. – Zhao R – Torrens K.: 2016. Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UCQS) from municipal landfill leachate: fenton process versus ozonation. *Water Research* 108, 260-270.
- Prevot A. B. – Gulmini M. – Zelano V. – Pramauro E.: 2001. Microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments using non-ionic surfactant solutions. *Analytical Chemistry* 73, 3790-3795.
- Wicks G. G. - Schulz R. L.: 1999. *Microwave Remediation of Hazardous and Radioactive Wastes*. WSRMS-99-00762.
- Zhang H. - Hayward D. O. - Mingos D. M. P.: 2003. Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters* 88, 33–38.
- Ahn J. H. - Shin S. G. - Hwang S.: 2009. Effect of microwave irradiation on the disintegration and acidogenesis of municipal secondary sludge. *Chemical Engineering Journal* 153, 145–150.
- Yang Q. - Yi J. - Luo K. - Jing X. - Li, X. - Liu Y. & Zeng G.: 2013. Improving disintegration and acidification of waste activated sludge by combined alkaline and microwave pretreatment. *Process Safety and Environmental Protection* 91, 521–526.
- Lin L. - Yuan, S. - Chen, J. - Xu Z. - Lu X.: 2009. Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1063–1068.
- Liu, S.-T. - Huang J. – Ye Y. - Zhang A.-B. - Pan L. - Chen X.-G.: 2013. Microwave enhanced Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 215–216, 586–590.
- Yang Y. – Wang P. - Shi S. - Li Y.: 2009. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 168, 238–245.
- Clark D. E. - Folz D. C. - West J. K.: 2003. Processing materials with microwave energy. *Materials Science and Engineering A* 287 (2), 153–158.
- Kovács P. V. - Lemmer B. - Keszthelyi-Szabó G. - Hodúr C. - Beszédes S.: 2018. Application of dielectric constant measurement in microwave sludge disintegration and wastewater purification processes. *Water Science and Technology* 77 (9), 2284–2291.
- Jha, S. N. - Narsaiah K. - Basedya A. L. - Sharma R. - Jaiswal P. - Kumar S. – Bhardwaj R.: 2001. Measurement techniques and application of electrical properties for non-destructive quality evaluation of foods-a review. *Journal of Food Science and Technology* 48, 387–411.
- Lemmer B. - Veszelyovszki-Kovács P. - Hodúr C. - Beszédes S.: 2017. Microwave-alkaline treatment for enhanced disintegration and biodegradability of meat processing sludge. *Desalination and Water Treatment* 98, 130–136